

**No English title available.**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) FR2755972  
Veröffentlichungsdatum : 1998-05-22  
Erfinder : GRANDMONTAGNE BERNARD; BROUSSE BERNARD  
Anmelder : MERCK CLEVENOT LABORATOIRES (FR)  
Veröffentlichungsnummer : ☐ FR2755972  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19960014216 19961121  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19960014216 19961121  
Klassifikationssymbol (IPC) : C09C3/10; B01J13/02; C09D11/02; A61K7/031; A01N25/28;  
A01C1/06  
Klassifikationssymbol (EC) : C09C3/10, A01C1/06, A61K7/48Z3B, A61K8/73P, B01J13/02,  
C09C1/00F, C09D7/12D2B, C09D11/02B4  
Korrespondierende Patentschriften AU5227598, CN1212004, ☐ EP0885265 (WO9822540),  
☐ WO9822540

---

**Bibliographische Daten**

---

The invention concerns mineral pigment microparticles, characterised in that they are covered with a chitin or chitin derivative layer optionally containing one or several organic substances. The invention also concerns the compacted forms of these microparticles, with fast splitting, optionally filled with an active, in particular phytosanitary, substance. The invention finally concerns a method for preparing mineral pigment microparticles covered with a chitin or chitin derivative layer characterised in that a) mineral pigment microparticles in suspension are contacted with a solution of salified chitosan or chitosan derivatives so as to cause the coacervation of the chitosan or the chitosan derivatives around the pigment microparticles, b) the covered microparticles are then subjected to an acetylation reaction.

---

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 755 972

(21) N° d'enregistrement national :

96 14216

(51) Int Cl<sup>8</sup> : C 09 C 3/10, B 01 J 13/02, C 09 D 11/02, A 61 K 7/031, A 01 N 25/28, A 01 C 1/06

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.11.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.05.98 Bulletin 98/21.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : MERCK CLEVENOT  
LABORATOIRES SOCIÉTÉ ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : GRANDMONTAGNE BERNARD et  
BROUSSE BERNARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) PROCÉDE DE PREPARATION DE MICROPARTICULES DE PIGMENTS MINÉRAUX ENROBÉES D'UNE COUCHE DE CHITINE, MICROPARTICULES OBTENUES ET UTILISATION DE CES MICROPARTICULES.

(57) L'invention concerne un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine caractérisé en ce que:

a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer la coacervation du chitosane ou dérivés de chitosane autour des microparticules de pigments,

b) les microparticules enrobées sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation au moyen d'anhydride d'acide organique.

Elle concerne également les microparticules obtenues ainsi que les applications filomogènes de celles-ci. Ces microparticules sont également utilisées pour la granulométrie.

FR 2 755 972 - A1



La présente invention concerne un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine.

Elle concerne également les microparticules de pigments minéraux enrobées obtenues notamment par ledit procédé et l'utilisation de ces microparticules de pigments minéraux enrobées comme substance filmogène ou pour la granulation de produits variés.

Les pigments minéraux sont une part importante de l'industrie des colorants. Directement issus de la chimie des oxydes, ils apportent la couleur et sont d'un accès économique aisé. Néanmoins, ils souffrent parfois de difficultés de formulation et sont alors supplantés par des pigments organiques présentant d'autres qualités de mise en oeuvre. Le dépôt d'une pellicule organique de surface pourrait dans certains cas, pallier la difficulté et être économiquement ou techniquement, une solution plus attractive.

L'enrobage des pigments peut être réalisé par diverses techniques. Pour la grande majorité d'entre-elles, il s'agit de déposer à la surface d'une particule pigmentaire, un polymère en cours de séchage, de condensation ou de polycondensation. Ce mode d'action est utilisé en particulier pour enrober les pigments par des polysaccharides.

De nombreux travaux ont d'ores et déjà été réalisés sur l'enrobage par les polysaccharides. Des techniques de condensations ioniques ou de réticulation de chaînes permettent en particulier un dépôt de polymère organique sur une surface minérale.

Néanmoins, si une vision macroscopique permet de parler d'enrobage lorsqu'une condensation se fait en présence de pigments, une étude microscopique laisse souvent entrevoir un amas de particules agrégées par le polymère loin d'être un véritable film recouvrant la surface de particules individualisées.

On a notamment observé que, lorsque de tels procédés sont appliqués à l'enrobage de particules pigmentaires par de la chitine, la réacétylation conduisait à la formation d'un gel dans lequel des particules pigmentaires étaient noyées et non à des particules individualisés enrobées de chitine.

La chitine est le polymère de structure des arthropodes, crustacés et insectes et fait partie de la membrane de certains champignons. Elle assure la tenue de l'endosquelette des céphalopodes. Elle est au monde animal le pendant de ce qu'est la cellulose au règne végétal.

Sa particularité réside dans son inertie chimique. Peu réactive,

insoluble dans la plupart des solvants organiques connus, elle ne peut, non plus, être thermoformée. Ce n'est qu'en la transformant en chitosane qu'il devient possible de la mettre en oeuvre.

Pour moduler la chitine, il est nécessaire de procéder en deux  
5 étapes. La première consiste à transformer la chitine en chitosane puis la seconde à retransformer le chitosane en chitine. Il est ainsi décrit dans la demande de brevet EP-A-0 013 181, page 2, une préparation de chitine par N-acétylation de chitosane avec de l'anhydride acétique dans une solution de pyridine ou une solution d'acide perchlorique.

Des dérivés de chitine ont également été préparés. La demande de  
10 brevet EP-A-0 013 181 décrit la préparation de N-acétyl carboxyalkylchitine par acétylation de carboxyalkylchitine déacétylée avec un anhydride d'un acide organique. D'autres dérivés de chitine sont également mentionnés tels que les hydroxyalkylchitines. Le matériau obtenu  
15 peut être mis sous la forme de particules sphériques utilisables comme résines échangeuses d'ions.

La demande de brevet EP-A-0 021 750 décrit un procédé de  
préparation de chitine par acétylation de chitine déacétylée en présence d'un anhydride d'acide organique et d'un agent de suspension tel qu'un  
20 monoester de sorbitan.

La demande de brevet EP-A-0 026 618 décrit un matériau  
comprenant un mélange de deux ou plus dérivés de chitine étherifiés obtenus par le même procédé d'acétylation indiqué pour les deux documents précités. Les matériaux sphériques obtenus peuvent être notamment utilisés comme  
25 résines échangeuses d'ions.

De manière générale, la transformation de chitosane en chitine est  
une réaction qui nécessite la présence simultanée de deux solvants. L'eau assure la solvatation des sels de chitosane à pH inférieur à 6,5. Les sels de  
chitosane sont notamment les sels d'acide organique tels que l'acide acétique  
30 ou l'acide oxalique, des sels d'acide minéraux tels que l'acide chlorhydrique, en concentration suffisante pour obtenir le chitosane sous forme salifiée. Le second solvant est un dérivé organique hydrosoluble tel que l'alcool, le tétrahydrofuranne, le dioxane en quantité suffisante pour permettre la mise en solution d'un anhydride organique de type acétylé et dont le rôle est  
35 l'acétylation des groupements amines du chitosane. Utilisée en présence de chitosane, cette réaction aboutit, si l'anhydride est acétique, à la chitine.

Toutes ces techniques sont en général fort connues. On en trouvera notamment des exemples dans les documents mentionnés ci-dessus.

De manière surprenante, les inventeurs ont observé que dans des conditions particulières, il était possible d'obtenir l'enrobage de particules pigmentaires par du chitosane, tout en laissant ces particules sous forme individualisée puis par réacétylation, d'obtenir des particules pigmentaires enrobées de chitine.

Le procédé selon l'invention permet donc l'enrobage de particules et non pas la prise en masse due à la formation de gel.

D'autres objets et avantages de la présente invention seront décrits au cours de l'exposé qui suit :

En premier lieu, l'invention concerne un procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine, caractérisé en ce que :

a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane salifié ou de dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer le dépôt du chitosane salifié ou des dérivés de chitosane salifiés autour des microparticules de pigments,

b) les microparticules de pigments enrobées de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation au moyen d'anhydride d'acide organique.

Le chitosane est un polymère de D-glucosamine à enchaînement  $\beta$ ,1-4 tel qu'il est représenté à la figure unique annexée à la présente description.

Parmi les dérivés de chitosane convenant, on cite notamment les dérivés O-éthérifié ou O-estérifié du type correspondant à la formule I ci-dessous :



dans laquelle :

R représente au moins un groupe choisi parmi le groupe carboxyalkyle de 2 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxyéthyle, un groupe hydroxypropyle, un groupe dihydroxypropyle ou un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone,  $x$  étant un nombre compris entre 0,1 et 1,

$y$  étant égal à  $1,0 - x$

$a$  est un nombre compris entre 0,1 et 1 et

$b$  étant égal à  $1,0 - a$

où une forme salifiée de ces composés.

La chitine ou poly N-acétyl-D-glucosamine est un polysaccharide dont les unités sont liées entre elles par des ponts  $\beta$ -1,4 glycosidiques.

Elle se distingue donc du chitosane qui est une chitine N-désacétylée. Lorsque la désacétylation est totale, on obtient un chitosane singulier, le polyglucosamine.

La chitine est naturellement désacétylée au-dessus de 5% et plus.

5 Le terme de chitosane est réservé aux dérivés qui, ayant subi une désacétylation, deviennent solubles en milieu aqueux acide. Il faut pour ce faire un degré de désacétylation au moins supérieur à 65%. Ce taux influera sur les propriétés physiques du chitosane, solubilité et viscosité, mais également sur son comportement biochimique.

10 La concentration de chitosane salifié ou de dérivés de chitosane salifiés dans la solution est telle qu'elle est inférieure à la concentration miscellaire critique.

La valeur de cette concentration, nécessairement faible, dépend de l'agitation appliquée des particules utilisées, de leur interaction avec le

15 chitosane ou dérivés de chitosane, et de la concentration des particules elles-mêmes.

En tout état de cause, la concentration de particules dans la suspension ainsi que la concentration de chitosane salifié ou dérivés de chitosane salifiés dans la solution doit être telle qu'il se produit un dépôt de

20 chitosane ou dérivés de chitosane par adsorption à la surface des particules à la différence de la formation d'un gel qui conduit à des particules non individualisées.

La granulométrie des particules de pigments minéraux est généralement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  bien que ces bornes ne limitent pas

25 la partie de la présente invention et la concentration des pigments en suspension est généralement comprise entre 0,4 et 40 g/l.

Parmi les pigments minéraux, on citera notamment les pigments nacrés du type Iriodine, Florapearl® 10 et 12 et les pigments de la gamme Iriodione.

30 Parmi les formes salifiées de chitosane ou dérivés de chitosane, on cite notamment les sels d'acide organique tels que l'acide acétique ou l'acide oxalique et les sels d'acide minéraux tels que l'acide chlorhydrique. De préférence, on cite l'acétate de chitosane ou les acétates de dérivés de chitosane.

35 L'invention est maintenant décrite selon des variantes préférées qui sont soit prises en combinaison partiellement ou totalement entre elles, soit prises individuellement en liaison avec la définition générale de l'invention indiquée ci-dessus.

- Les microparticules de pigments minéraux sont mises en suspension dans une solution hydroalcoolique. La suspension est maintenue par agitation. Le mélange eau:alcool peut varier dans de larges proportions telles que le rapport eau:alcool soit compris entre 0,25 et 4 ou encore 20/80 et 80/20.

L'alcool peut être un mono ou polyalcool saturé ou insaturé bien qu'il soit souhaitable que l'alcool choisi soit parmi les moins réactifs vis-à-vis de l'anhydride organique afin d'éviter toute réaction parasite.

Il devra également de préférence être volatil pour faciliter son élimination subséquente.

De préférence, on choisit les alcools secondaires du type isopropanol ou isobutanol.

De préférence, on réalise en premier lieu la suspension sous agitation de particules pigmentaires dans la phase hydroalcoolique en laissant la suspension en l'état un temps suffisant pour permettre le débullage puis on y rajoute la solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés.

Le pH de la solution de chitosane salifié ou dérivés de chitosane salifiés est généralement compris entre 2 et 6 selon la forme salifiée choisie. Dans le cas de l'acétate de chitosane ou acétate de dérivés de chitosane, le pH est généralement entre 4 et 4,5.

De préférence, la concentration de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés est comprise entre 0,005 et 0,5 g/l, avantageusement entre 0,01 et 0,1 g/l.

La solution est laissée sous agitation un temps suffisant à l'adsorption ou à l'encrage initial des chaînes de chitosane ou dérivés de chitosane à la surface des pigments et dans le cas de pigments enrobés de mica titane à la fixation de chitosane au titane soit par chélation, soit par complexation.

La réaction d'acétylation est effectuée par ajout d'une solution d'un anhydride d'acide organique dans un alcool.

Comme précédemment, l'alcool sera de préférence un alcool secondaire tel que l'isopropanol ou l'isobutanol.

Parmi les anhydrides d'acide organique on choisit de préférence l'anhydride acétique.

La concentration d'anhydride d'acide organique notamment d'anhydride acétique est comprise entre 0,1 et 10 g/l, de préférence entre 0,5 et 5 g/l.

Selon une variante préférée, on donne ci-après la quantité des différents réactifs mis en jeu, étant entendu que cette variante n'est donnée qu'à titre indicatif et ne saurait en aucune manière limiter le procédé selon l'invention.

5		de	à	de préférence
	Eau	20	80	50 g
	Alcool (isopropanol)	80	20	50 g
	Acétate de chitosane	0,005	0,5	0,04 g
	Pigments	0,4	40	4 g
10	Anhydride acétique	0,1	10	1 g

L'invention concerne également un procédé de préparation tel que décrit ci-dessus, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée en présence d'un ou plusieurs composés d'intérêt organiques tels qu'une molécule active, ce qui permettra une libération contrôlée de cette molécule (effet retard) lorsque les microcapsules de pigments minéraux obtenues auront été incluses dans un milieu approprié.

Parmi les molécules actives, on peut citer les molécules pharmaceutiques, divers acides gras saturés ou insaturés ramifiés ou non tels que l'acide octylcarboxylique. De préférence, ces molécules sont incluses dans la paroi de chitine en faible quantité afin de ne pas interférer avec la cohésion du film de chitine.

L'invention concerne également de nouvelles microparticules de pigments minéraux caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine, ladite couche comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques et en ce que lesdites microparticules enrobées sont susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention.

Ces microparticules enrobées présentent une granulométrie qui dépend bien entendu de la granulométrie des microparticules des pigments minéraux mises en suspension.

Les microparticules enrobées selon l'invention présentent des propriétés filmogènes de surface. De ce fait, les particules peuvent former d'une part des films à sec sans apporter de caractère viscosant à la solution de mise en oeuvre. D'autre part, les pigments peuvent servir de squelette de maintien à toute formulation et permettre son moulage dans les formes les plus diverses (granulation).

Les microparticules selon l'invention présentent donc l'intérêt de pouvoir être utilisées d'une façon extrêmement large, notamment en tant que substance filmogène ou pour la granulation de produits tels que les produits



toxiques ou les bactéries.

Elles peuvent également être utilisées à titre de vecteur pour effet retard lorsque la couche de chitine comprend des molécules organiques par exemple pharmaceutiques, phytosanitaires, cosmétiques, etc.

5            Parmi les applications filmogène, on cite :

l'enrobage de semences, l'enrobage de galets ou de comprimés, par exemple des comprimés rendus effervescents, l'utilisation des microparticules dans diverses formulations d'encre d'imprimerie, notamment en procédé OFFSET, en héliographie ou en flexographie.

10           Comme autre application filmogène, on cite l'utilisation de ces microparticules dans les formulations de peintures, notamment vinyliques, acryliques, mais également glycérophthaliques. L'ajout de telles microparticules conduit à des dépôts de film à effet couvrant accru.

15           Ces microparticules peuvent également être utilisées dans le compactage. La technique de compactage consiste à hydrater les microparticules de pigments enrobées par une quantité d'eau inférieure à la quantité nécessaire à leur remise en suspension liquide. Cette quantité est de l'ordre de deux fois le poids des microparticules de pigments enrobés secs. Ce système lors du séchage s'agrége sans variations importantes de volume. Si  
20           l'on apporte d'autres composés dans la phase aqueuse, ceux-ci sont emprisonnés au séchage dans la structure du réseau tridimensionnel des pigments nacrés.

Les microparticules de pigments minéraux selon l'invention peuvent également être utilisées dans la granulation de différents produits :

25           les produits toxiques mélangés avec les microparticules selon l'invention, après séchage, forment un galet qui limite l'effet toxique du produit de traitement pulvérulent. Ce galet est ensuite utilisable par simple mélange à l'eau ou il se délite sans viscoser le milieu.

30           La granulation de bactéries dans des microparticules selon l'invention est également une solution aisée aux difficultés qui sont généralement rencontrées dans l'utilisation de systèmes bactériens dans les applications biotechnologiques. On connaît en effet les difficultés de conservation des souches dans leur transport et dans leur mise en oeuvre.

35           Les microparticules selon l'invention dont la couche de chitine comprend une ou plusieurs substances actives peuvent être libérées de façon contrôlée. Les facteurs de libération sont généralement l'humidité du milieu, le pH, la biodégradation du système.

D'autres utilisations peuvent également être envisagées telles que

le compactage des colorants, des pigments ou encore des parfums. Notamment le toucher agréable des microparticules selon l'invention permet leur usage dans la formulation à sec des industries cosmétiques (fond de teint).

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention à titre non limitatif.

5 Exemple 1

Enrobage de pigments nacrés Iriodine 221

• Préparation initiale

Dans un réacteur de 30 litres, on verse successivement :

- 1 kg de pigments Iriodine 221 de granulométrie comprise entre 5 et 25  $\mu\text{m}$
- 8 litres d'isopropanol
- 12 litres d'eau

Le mélange est agité durant deux heures afin de débuller les solutions.

15 • Phase de fixation du chitosane

Sur la solution précédente en agitation, on verse :

une solution préalablement filtrée de 5 litres d'eau contenant 30 g de chitosane (0,6 %, 0,18 moles) et 15 g d'acide acétique.

Le mélange est agité durant deux heures pour une adsorption maximale du chitosane sur les pigments.

• Phase de réacétylation

Sur la solution précédente en agitation, on verse :

500 ml d'une solution fraîchement préparée mais homogène, de propylène glycol (monopropylène glycol) contenant 100 g (une mole) d'anhydride acétique.

Dans ces conditions, l'acétylation est effectuée pour des températures comprises entre 15 et 25°C, les pigments enrobés déphasent avec perte de flux dans les 5 à 45 min qui suivent le rajout de la solution de réacétylation. L'agitation est maintenue durant 2 heures, puis, après décantation et égouttage par toute méthode appropriée, les pigments sont séchés et conditionnés.

Exemple 2

35 Enrobage de pigments nacrés Iriodine 111 (granulométrie 1 à 15  $\mu\text{m}$ )

Les conditions opératoires de l'exemple 1 sont reproduites et conduisent aux pigments correspondants.

### Exemple d'application

#### A - Applications filmogènes

##### . Enrobage de semences

Une solution de pelliculage de maïs est réalisée par mélange de 30 parties en poids de pigments de l'exemple 1 préalablement enrobés par 1 % de chitine, 60 parties de produits phytosanitaires classiques et 90 parties d'eau afin d'assurer le mouillage. Cette solution communément appelée bouillie est agitée en présence de maïs ou pulvérisée sur celui-ci à raison de 2 kg par 100 kg de maïs. L'absorption de l'eau par les graines de maïs provoque le dépôt de la bouillie qui se dépose à la surface de la graine. Le maintien filmogène de la formule est assurée par les pigments enrobés.

##### . Galets de bains

Une part de pigments enrobés, préalablement hydratés, à 20 % est saupoudrée sur 100 parties d'une composition ayant la forme de galets ou de comprimés rendus effervescent dans l'eau par leur émission de CO<sub>2</sub>. Les pigments enrobés se déposent pour former à la surface des comprimés un film protecteur.

##### . Encre d'imprimerie

Une composition de 10 à 60 parties pour 100 g de pigments enrobés, de préférence 30 parties, est ajoutée dans diverses formulations d'encre d'imprimerie. Ces formules sont utilisables en procédés OFFSET, en héliographie et en flexographie.

##### . Peinture

Une préparation à 30 parties de pigments dans une formulation de peinture conduit en solvant vinylique, acrylique mais également en milieu glycérophaté à des dépôts de film à effet couvrant accru.

##### . Compactage

La technique de compactage consiste à hydrater les pigments enrobés par une quantité d'eau inférieure à la quantité nécessaire à leur remise en suspension liquide. Cette quantité est de l'ordre de deux fois le poids des microparticules de pigments enrobés secs. Ce système lors du séchage s'agrége sans variations importantes de volume. Si l'on apporte d'autres composés dans la phase aqueuse, ceux-ci sont emprisonnés au séchage dans la

structure du réseau tridimensionnel des pigments nacrés.

## B - Granulation

### Produits toxiques

5           50 g de florapearl 12® enrobés sont mélangés à 50 de de produit phytosanitaire. Le tout séché forme un galet qui limite l'effet toxique pulvérulent du produit de traitement. Ce galet est ensuite utilisable par simple mélange à l'eau où il se délite sans viscoser le milieu.

10           Le Florapearl 12® est l'Irrodine, micatitane référence Irrodine 120, baptisé Florapearl pour son application dans les semences.

### Bactéries

15           Une culture de Rhizobium est préalablement réalisée. Elle est directement mélangée en égale proportion à des pigments enrobés préalablement stérilisés par irradiation. Après séchage par méthode appropriée, dans des moules, les galets obtenus sont conservés en environnement stérile puis testés pour leur aptitude à provoquer des nodulations au bout de 1, 2, 6, 9, 12 mois et comparés avec succès à des témoins fixés sur divers autres supports.

20           Une culture d'Azospirillum et une culture de Sseudomonas ont pu être conservées par les mêmes méthodes pour favoriser la lutte biologique. Leur application est faite en granulés au pourtour direct des plants traités.

### Vecteur pour effet retard et fixation

25           Les microparticules de pigments peuvent être enrobées par une teneur plus ou moins élevée en chitine. De cette quantité va dépendre un certain nombre de paramètres. En particulier, si lors de l'enrobage ou lors du compactage on emprisonne dans la chitine naissante ou dans les granulés en formation, une molécule active comportant des sites de fixation sensibles aux liaisons hydrogène tels que la plupart des molécules organiques classiques, 30 leur libération dans le temps peut être maîtrisée. Les facteurs de libération seront alors l'humidité du milieu, le pH, la biodégradation du système.

35           Cette technique a été utilisée sur divers acides gras saturés ou insaturés ramifiés ou non. Entre autres exemples, l'acide octylcarboxylique piégé à 1 % dans un galet de 5 cm de diamètre sur 1 cm d'épaisseur et maintenu sous eau courante, relargue totalement (perte de signal spectrographique) en trois semaines.

D'autres exemples peuvent être apportés. Le compactage peut servir à maintenir des colorants, des pigments ou encore des parfums. Son toucher agréable permet son usage dans la formulation à sec des industries cosmétiques (fond de teint, etc.).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de microparticules de pigments minéraux enrobées d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine, caractérisé en ce que:

5 a) des microparticules de pigments minéraux en suspension sont mises en contact avec une solution de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés de façon à provoquer la coacervation du chitosane ou dérivés de chitosane autour des microparticules de pigments,

10 b) les microparticules enrobées sont ensuite soumises à une réaction d'acétylation au moyen d'anhydride d'acide organique.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que les microparticules de pigments minéraux sont mises en suspension dans une solution hydroalcoolique.

15 3. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de chitosane ou de dérivés de chitosane salifiés est une solution acétique.

4. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acétylation est effectuée au moyen d'une solution organique d'anhydride acétique.

20 5. Procédé de préparation selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acétylation est effectuée au moyen d'une solution alcoolique d'anhydride acétique.

25 6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 ou 5, caractérisé en ce que l'alcool est choisi dans le groupe constitué par les alcools volatils non réactifs vis-à-vis de l'anhydride d'acide organique.

7. Procédé de préparation selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'alcool est choisi dans le groupe constitué par un alcool secondaire, notamment l'isopropanol, l'isobutanol seul ou en mélange.

30 8. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que la concentration de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés est comprise entre 0,005 et 0,5 g/l.

9. Procédé de préparation selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration de chitosane ou dérivés de chitosane salifiés est comprise entre 0,01 et 0,1 g/l.

35 10. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration de pigments dans la suspension est comprise entre 0,4 et 40 g/l.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé

en ce que la concentration de pigments dans la suspension est comprise entre 1 et 20 g/l.

12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1, 4, 5, caractérisé en ce que la concentration d'anhydride d'acide organique est  
5 comprise entre 0,1 et 10 g/l.

13. Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microparticules de pigments minéraux ont une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications  
10 précédentes, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée en présence d'un ou plusieurs composés d'intérêt, organiques.

15. Microparticules de pigments minéraux, caractérisées en ce qu'elles sont enrobées d'une couche de chitine ou dérivés de chitine comprenant éventuellement une ou plusieurs substances organiques et en ce  
15 qu'elles sont susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Utilisation des microparticules selon la revendication 15 comme substance filmogène.

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que les  
20 microparticules sont utilisées pour l'enrobage des semences, des galets de bains, dans les encres d'imprimerie, les peintures, le compactage.

18. Utilisation des microparticules selon la revendication 15, pour la granulation de produits toxiques, des bactéries.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2755972

N° d'enregistrement  
nationalFA 536863  
FR 9614216

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Week 8811 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-073898 XP002035586 & JP 63 027 501 A (FUJI SPINNING CO.) , 5 Février 1988 * abrégé *	15
A	---	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 84 (C-482), 17 Mars 1988 & JP 62 223108 A (DAITO KASEI KOGYO K.K.), 1 Octobre 1987, * abrégé *	15
A	DATABASE WPI Week 9412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-094829 XP002035587 & JP 06 038 755 A (FUJI SPINNING CO.) , 15 Février 1994 * abrégé *	1,18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 Juillet 1997		Van Bellingen, I
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1  
EPO FORM 1503 Q1.02 (P04C13)